

전기산화공법을 이용한 고농도폐수 처리공정의 모델링 및 최적화

이흥민 · 이상선 · 황성원[†] · 진동복*

인하대학교 화학·화학공학과 융합대학원
22212 인천광역시 남구 인화로 100
*SK에너지 공정기술팀
44782 울산광역시 남구 신여천로 2길

(2015년 9월 9일 접수, 2015년 12월 29일 수정본 접수, 2016년 1월 6일 채택)

Modeling and Optimization of High Strength Wastewater Treatment Using the Electro Oxidation Process

Hongmin Lee, Sangsun Lee, Sungwon Hwang[†] and Dongbok Jin*

Graduate School of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, 100, Inha-ro, Nam-gu, Incheon, 22212, Korea

*Process Technology Team, SK Energy, 2-gil, Sinyecheon-ro, Nam-gu, Ulsan, 44782, Korea

(Received 9 September 2015; Received in revised form 29 December 2015; accepted 6 January 2016)

요 약

본 연구에서는 정유산업의 유지 및 보수기간에 배출되는 고농도폐수의 COD (Chemical Oxygen Demand)를 효과적으로 제거하기 위해 전기산화공법을 적용하였다. 우선 산업에서 배출되는 실제 폐수를 처리하기 위하여 BDD전극을 개발하고, 개발된 전극을 이용하여 전류밀도, pH, 전해질농도, 반응시간 등과 같은 다양한 운전조건하에 실험을 진행하였다. 둘째, 이러한 실험결과를 이용하여 전기분해의 kinetic parameter를 산출한 후에, 이를 토대로 전기산화 처리설비를 수학적으로 모델링 하였다. 마지막으로, 기존에 정상운전 조건 시 사용하던 저 농도 폐수를 처리하는 공정의 유입조건에 맞추기 위하여 전기산화 처리설비의 설계 및 운전의 다양한 변수들을 최적화함으로써 보다 효율적인 폐수 전처리 시스템을 개발하였다. 본 연구를 통해 개발된 모델의 결정계수(R²)는 0.982로 상당히 작은 오차범위를 보여줌으로써 모델의 높은 정확도를 입증하였다.

Abstract - Electro oxidation system was designed in this study for the reduction of COD (Chemical Oxygen Demand) from high-strength wastewater, produced during refinery turnaround period. First, BDD (Boron Doped Diamond) electrode was synthesized and electro oxidation system of actual industrial wastewater was developed by adopting the synthesized BDD electrode. The experiments were carried out under various operating conditions under certain range of current density, pH, electrolyte concentration and reaction time. Secondly, reaction kinetics were identified based on the experimental results, and the kinetics were embedded into a genetic mathematical model of the electro oxidation system. Lastly, design and operating parameters of the process were optimized to maximize the efficiency of the pretreatment system. The coefficient of determination (R²) of the model was found to be 0.982, and it proved high accuracy of the model compared with experimental results.

Key words: COD, Wastewater Treatment, Electro Oxidation, Modeling, Optimization

1. 서 론

최근 산업의 발전으로 인해 폐수의 발생원이 다양해지고, 각종 환경규제 강화로 인하여 폐수처리 설비의 증가와 제거율 증대에 따른 폐수처리 비용이 계속해서 상승하고 있다. 특히 석유화학공장에서

배출되는 폐수는 난 분해성 물질과 독성물질을 포함하고 있어서 보다 효과적인 처리공정기술을 개발하는 것이 시급하다.

종래의 폐수처리공정은 규모가 크고, 설치가 복잡하여 비용이 많이 들며 대규모의 설치면적이 필요하다는 단점이 있다. 또한, 구조가 복잡하여 고도의 처리기술이 필요하며 운전미숙, 등 전문성의 결여로 인해 처리장치를 가동하기 어렵다는 단점이 있다. 유기물의 농도와 폐수성상이 수시로 변하는 석유화학폐수는 생물학적 처리공정이 정상적으로 운전되기 어렵고, 처리비용이 과다하게 투입되기 때문에 전처리 공정이 필수적이다. 전처리 공정으로는 응집-침전 처리, 전기화학적 처리, 오존산화처리, 습식산화처리 등이 주로 사용

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sungwon.hwang@inha.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

된다[1].

이 중에서도 최근 전기화학적 공정이 다양한 산업분야에서 적용되고 있으며, 수 처리 분야에서 전기화학적 방법에 대한 연구가 증가하고 있다. 전기화학적 처리는 폐수와 접촉한 전극에 전기에너지를 가하여 오염물을 처리하는 방법으로 전기분해, 전기응집, 전기부상 및 전위차 생성 등이 있다[2].

그 중에서도 전기 분해를 사용한 고농도 폐수 전처리는 처리효율이 높고, 설치비가 저렴하고, 공정이 간단하며, 에너지효율이 높다는 장점이 있어 1990년대 이후 계속적으로 연구 되어 왔다[3].

전기분해를 이용한 전처리 공정에서 유기물 및 오염물질은 직접 산화반응 및 간접 산화반응에 의해 제거된다. 직접 산화반응은 폐수 중의 오염물질과 전극 계면 사이에서 전자교환이 직접적으로 이루어지는 전기화학적 반응이다. 간접 산화반응은 전극표면에 hydroxyl, hypochlorite, 오존과 과산화수소와 같은 산화제가 발생하여 폐수 중의 오염물질과 2차반응을 진행한다. 모든 산화제들은 반응기내(in site)에서 생성되어 이용된다[4]. 특히, 난분해성 COD (Chemical Oxygen Demand) 및 독성물질을 제거하기 위해서는 anode에서 산화반응이 진행되어야 하며 이때 전극 촉매물질로 Pt, graphite, PbO₂, SnO₂, IrO₂, Pt-Ir, RuO₂, glassy carbon, fiber carbon, MnO₂, TiO₂, boron-doped diamond (BDD) 등이 주로 사용된다[5].

유기물 산화반응 양극으로 사용되는 주된 물질로는 티타늄(Ti)을 기반으로 하여 화학 기상 증착(CVD, Chemical Vapor Deposition), sol-gel법, 스프레이 코팅법 등으로 형성된 증착 물질들이다. 이러한 물질을 DSA (Dimensionally stable anodes)전극이라고 하며 다음과 같이 여러 연구에서 개발되어 왔다[6]. 1980년대 Sharigan과 Kirk는 PbO₂를 이용한 유기물 산화반응 연구결과를 보고 하였고[7], 1990년대 중반 Comninellis는 SnO₂를 직접산화반응에 사용한 결과를 발표하였다[8]. 1993년 Tenne는 처음으로 BDD cathode를 이용한 오염물 제거 연구결과를 보고하였고[9], 1995년 Carey는 anode로 BDD전극을 사용하여 유기물 산화반응 연구결과를 보고하였다[10].

유기물 양극산화에 대한 수학적 모델링 연구는 가장 먼저 Comninellis에 의해서 시작되었다[11,12]. 이 모델은 직접산화와 hydroxyl radical을 이용한 유기물의 산화만을 고려 하였으며, 간접 산화는 일어나지 않는 가정하에 진행되었다. Canizares는 전기화학 반응기를 음극과 양극 반응 영역 그리고 간접산화가 일어나는 벌크영역 3가지 영역으로 나누어 모델링을 진행하였으며[13], Mascia는 BDD 전극에서의 hydroxyl radical과 유기물 확산에 의한 산화반응 모델링을 연구하였다[14].

보다 효과적인 전기분해 장치의 설계 및 운전을 위해서는 다양한 변수들이 전기화학 반응의 성능에 영향을 미치기 때문에 설계와 운전과 관련된 다양한 인자들에 대한 최적화가 필수적이다. 최적화 대상이 되는 설계변수로는 전류밀도, pH, 첨가제 투입량, 온도, 전극 면적 등을 들 수 있으며, 공정변수의 최적화를 위해 사용되는 방법은

예를 들어 반응표면분석법(response surface method), 유전자 알고리즘(generic algorithm), simulated annealing, particle swarm optimization 등이 있다[15].

지금까지 다양한 종류의 산화물 전극을 이용하여 유기물 및 오염물질 제거에 대한 연구가 해외는 물론 국내에서도 진행되어왔다. 그러나, 실제 현장폐수를 직접 적용하여 실험한 예는 거의 없으며, 특히 원수를 이용한 전기분해 장치를 모델링하고, 다양한 설계 및 운전변수의 최적화를 진행한 연구는 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 정유공정의 유지, 보수 기간에 발생하는 오염도가 높은 폐수를 처리하기 위하여 전기화학을 이용한 처리 방법 중 전기분해를 이용한 폐수 처리 장치를 실험에 적용하고, 이 결과를 토대로 모델링 및 최적화하였다. 이를 위해서 우선 폐수처리 시 사용되는 다양한 양극 및 음극 전극 촉매를 개발하였다. 다음으로는 개발된 촉매와 원수를 이용하여 다양한 조건하에 전기분해 실험을 진행하고, 반응 후의 잔류 질소의 총량(T-N, Total Nitrogen), COD 등의 농도를 측정하였다. 이를 통해 얻어진 실험결과를 바탕으로 Comninellis 모델에 적용하여 전류밀도, pH, 전해질 농도에 따른 COD 농도를 예측하였다. 또한 response surface method를 이용하여 COD 제거율과 다양한 설계 및 운전변수의 상관관계를 구현하기 위한 실험계획을 진행하였고, 이 결과를 2차 다항식으로 회귀분석(regression) 하였다. 마지막으로 COD 제거율의 최대값을 구하기 Levenberg-Marquardt 알고리즘을 이용하여 최적화를 수행하였다.

2. 연구방법

2-1. Mathematical modeling

유기물 산화반응의 목적은 유기물을 CO₂로 완전 산화시키거나, 오염물질을 인체에 무해한 물질로 전환시키는데 있다. 그 중에서도 Hydroxyl radical을 이용한 유기물 산화반응은 부 반응인 산소가 발생하는 OER (Oxygen Evolution Reaction)과 함께 일어난다[16,17]. Hydroxyl radical의 활성도는 전극과의 상호작용에 따라 크게 달라진다. 전극과의 작용하는 힘이 약할수록 산소 과전압이 높기 때문에 OER반응은 줄어들고, 유기물 산화반응은 늘어난다. 전극에 따른 산화력을 다음과 같이 Table 1에 나타내었다[18].

대표적인 양극의 산화력이 낮은 전극으로는 IrO₂를 이용한 전극을 주로 사용하며, IrO₂와 hydroxyl radical간의 작용하는 힘이 강하기 때문에 높은 산화상태인 IrO₃가 형성된다. 반면에 양극의 산화력이 높은 전극은 전극과 hydroxyl radical간의 작용하는 힘이 약하기 때문에, OER반응의 활성도가 낮으며, 유기물 산화반응이 보다 많이 일어나게 된다[19].

PbO₂는 주로 Ti기판에 코팅하여 사용하며, 전류밀도가 80~160 A/m²인 상태에서 산화반응이 일어난다. PbO₂는 부식으로 인하여 Pb²⁺이온이 생성되나 상대적으로 가격이 저렴하며, 효과적이기 때문에

Table 1. Oxidation power of the anode material



Electrode	Oxidation potential (V)	Overpotential of O ₂ evolution (V)	Adsorption enthalpy of S-OH	Oxidation power of the anode
RuO ₂ -TiO ₂	1.4~1.7	0.18		
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1.5~1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7~1.9	0.3		
Ti/PbO ₂	1.8~2.0	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1.9~2.2	0.7		
p-Si/BDD	2.2~2.6	1.3		

Table 2. Comparison of the performance of different anodes

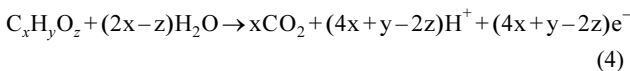
Anode	Pollutant	Current density (A/m ²)	Current efficiency (%)	Removal efficiency	Comment	Reference
Pt or Ti/Pt	Phenol	300	-	6~17%	pH 12, initial concentration 1000m g/L	[21]
	Ammonia	8.5	53	95%	pH 8.2	[22]
	Glucose	100~900	15~20	30%	1 M H ₂ SO ₄	[23]
PbO ₂	Aniline	2A	15~40	>90% in 1h	pH 2, initial concentration 2.7 mM	[24]
	Phenol	1, 2, 3A	-	46~80%	Initial concentration 14~56 mM	[7]
Ti/PbO ₂	Phenol	300	-	40%	pH 12, initial concentration 1000 mg/L	[21]
	Landfill leachate	50~150	30%	90%	-	[25]
	Glucose	100~900	30~40	100%	1 M H ₂ SO ₄	[23]
IrO ₂	Chlorinated phenols	0.6	54	-	Na ₂ SO ₄	[26]

유기물 전기산화 반응에 양극으로 많이 쓰인다. 순수한 SnO₂는 밴드 갭이 3.5 eV인 n형 반도체이다. 이러한 산화물은 상온에서 저항이 매우 높기 때문에 전극물질로 사용할 수 없지만 불순물로 Ar, B, Bi, F 또는 Sb를 첨가하여 전기 전도도를 높여 사용할 수 있다[5]. 서로 다른 종류의 전극을 이용한 유기물 산화반응을 Table 2에 정리하였다[20].

전극표면(S)에서의 Hydroxyl radical을 이용한 주 반응인 유기물 산화와 부 반응인 OER반응식을 (1), (2), (3)에 나타내었다[18].



본 연구는 위의 식을 이용하여 Comninellis kinetic 모델을 구현할 때 다음과 같은 3가지 가정을 기반으로 하였다. 첫째, 전극표면에서의 유기물 흡착은 무시한다. 둘째, 폐수는 반응기 내에서 완벽하게 교환된다. 셋째, 유기물의 전기분해 반응은 빠른 반응이며, 전극표면의 유기물들은 물질전달의 영향을 받는다. 3가지 가정을 기반으로 일 반적인 유기물 산화반응식과 이에 대한 한계전류밀도를 식 (4), (5)에 나타내었다[11].



$$j_{lim} = nFk_m C_{org} \quad (5)$$

식 (5)에서 j_{lim} 은 유기물 산화반응에 대한 한계전류밀도(A/m²), n은 유기물 산화반응에 필요한 전자개수, F는 패러데이 상수(C/mol), k_m 은 물질전달계수(m/s), C_{org} 는 폐수 내 유기물의 농도(mol/m³)이다. 식 (4), (5)을 이용하여 COD 농도와 시간 t에 따른 한계전류밀도를 구할 수 있으며, t=0인 초기한계전류밀도(j_{lim}^0)는 다음과 같다[11].

$$j_{lim}^0 = 4Fk_m COD^0 \quad (6)$$

식 (6)에서 COD⁰는 t=0일 때 COD 농도를 나타낸다. 실험은 회분식 반응기(batch reactor)에서 정전류(galvanostatic) 상태로 이루어지며, 크게 전류밀도의 영향을 받는 부분($j < j_{lim}$)과 물질전달의 영향을 받는 부분($j > j_{lim}$)으로 나누어 kinetic 모델을 구현할 수 있다. $j < j_{lim}$ 경우 전기분해반응은 가해지는 전류가 모두 유기물 산화반응에 사용되므로 전류효율이 100%고 시간이 따라 COD가 linear하게 감소

하게 된다. 반면에 $j > j_{lim}$ 경우에는 가해지는 전류의 일부분이 OER 반응과 같은 부 반응에 쓰이게 되므로 전류효율이 줄어들고 유기물 산화반응은 물질전달의 영향을 받게 된다.

2-1-1. Electrolysis under current control ($j < j_{lim}$)

전류밀도가 한계전류밀도보다 낮을 경우 가해지는 전류밀도가 모두 유기물 산화반응에 쓰이기 때문에 전류효율은 100%이며 이에 따른 COD 제거속도를 식 (6)을 이용하여 다음과 같이 나타내었다[11].

$$r = \alpha \frac{j_{lim}^0}{4F} = \alpha k_m COD^0 \quad (7)$$

여기서 r은 COD가 제거되는 속도(mol O₂/m² s)를 나타내며, a는 j/j_{lim} 을 나타낸다. 회분식 반응기에서의 시간에 따른 COD농도를 모델링 하기 위해서는 COD mass balance를 고려해야 한다. 반응기의 부피를 V(m³), 전극표면적을 A(m²)라고 하였을 때 회분식 반응기에서의 COD mass balance식은 다음과 같다[11].

$$V \frac{d(COD)}{dt} = -rA \quad (8)$$

식 (7), (8)을 이용하여 시간에 따른 COD 농도를 식 (9)에 나타내었다[11].

$$\frac{d(COD)}{dt} = -\alpha \frac{COD^0 Ak_m}{V} \quad (9)$$

초기조건 t=0일 때 COD 농도를 COD⁰라고 하면 위의 식 (9)를 적분할 수 있으며, 전류밀도가 한계전류밀도보다 낮을 때 시간에 따른 COD 농도는 다음과 같이 나타낼 수 있다[11].

$$COD(t) = COD^0 \left(1 - \alpha \frac{Ak_m t}{V} \right) \quad (10)$$

위의 반응은 가해지는 전류밀도가 한계전류밀도와 같아지는 시간인 critical time (t_{cr})까지 진행되며, 다음과 같이 계산하여 구할 수 있다[11].

$$t_{cr} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{V}{Ak_m} \quad (11)$$

2-1-2. Electrolysis under mass transfer control ($j > j_{lim}$)

가해지는 전류밀도가 한계전류보다 클 경우에는 모든 전류밀도가 유기물 산화반응에 쓰이지 않고, OER반응과 같은 부 반응이 일어나기 때문에 전류효율이 감소하게 된다. 이러한 경우에는 COD mass balance는 다음과 같다[11].

Table 3. Equations that describe chemical oxygen demand (COD) (mol O₂ m⁻³)

Chemical oxygen demand/(mol O ₂ m ⁻³)	
Electrolysis under current control $j < j_{lim}$	$COD(t) = COD^0 \left(1 - \alpha \frac{Ak_m t}{V}\right)$
Electrolysis under mass transfer control $j > j_{lim}$	$COD(t) = \alpha COD \exp\left(-\frac{Ak_m t}{V} + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right)$

$$\frac{d(COD)}{dt} = -\frac{Ak_m COD}{V} \quad (12)$$

t_{cr} 일 때 COD 농도를 αCOD^0 라고 하면 식 (12)에 대한 적분식을 구할 수 있다. 이때 적분식의 초기조건은 전류밀도가 한계전류밀도와 같아지는 시간 t_{cr} 이며, 식 (11)을 이용해 전류밀도가 한계전류밀도보다 높을 때 시간에 따른 COD 농도는 다음과 같이 나타낼 수 있다[11].

$$COD(t) = \alpha COD \exp\left(-\frac{Ak_m t}{V} + \frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \quad (13)$$

위의 2가지 경우에 대하여 시간에 따른 COD 농도 식을 Table 3에 정리하였다.

2-2. 실험내용

2-2-1. 실험 재료 및 방법

1,4-dioxane은 산업 폐수나 농업폐수 등에서 흔히 발견되는 유기 오염물질 중 하나로 공업적으로 유기물질의 용매로서 널리 쓰이고 있으며 유기화합물의 생산 중에 부가적으로 생산되기도 한다. 본 실험에서는 모든 실험에서 750 ml의 ultra-purified water에 1,4-dioxane을 주입하였으며, supporting electrolytes로 Na₂SO₄ 1~10 mg/L를 넣어 주었다. 사용한 전기분해 반응조, 전류공급장치의 모형도는 Fig. 1에 나타내었다. 반응조에는 digital water bath를 설치하여 용액의 온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 반응조의 용량은 750 ml이며, 각 전극의 면적은 반응조의 용량을 고려하여 40 mm×40 mm×2 mm의 크기로 일정하게 하였다. 실험에 사용된 전극에 대한 기본 사양은 Table 4와 같으며, 전극의 SEM (Scanning Electron Microscope) 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. 전극간 거리는 18 mm로 유지하였으며, digital regulated D.C power supply를 사용하여 일정한 전류를 유지

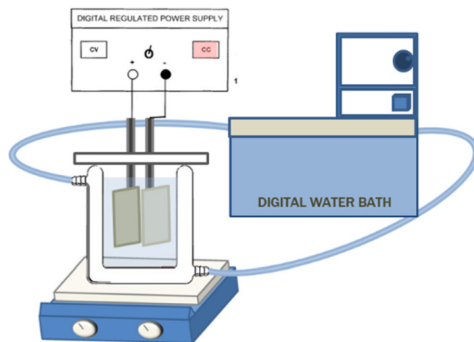


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 4. BDD electrode spec

Dimension	40 mm×40 mm×2 mm
Substrate	Niobium (⁴¹ Nb)
Deposition	Boron doped diamond
Boron conc.	3000ppm
Film thickness	6 μm

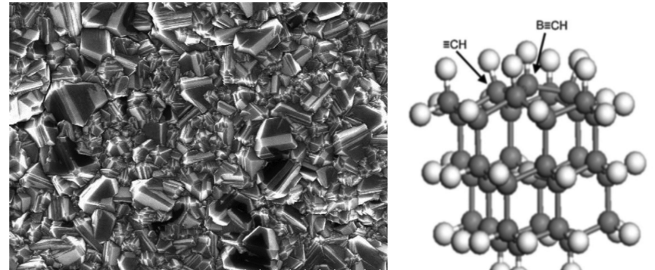


Fig. 2. SEM image of a BDD electrode and structure of a BDD.

하도록 직류전원을 공급하며 전압의 변화를 측정하였다. 또한 반응조의 농도를 균일하게 하며, 폐수가 전극 사이를 잘 통과하여 반응이 일어나기 하기 위해 magnetic stirrer를 사용하였다. 시료의 샘플링은 30~60분 마다 채취하였으며, 반응시간은 20시간 진행하였다[27].

2-3. Response surface method

2-3-1. Response surface method

Box와 Wilson이 고안해 낸 반응표면분석법은 수많은 요인들과 그것들 간의 상호작용이 반응(response)에 미치는 영향을 수학적, 통계적으로 분석하여 최적화된 조건을 얻어내기 위한 실험계획법이다. 일반적으로 실험에 대한 결과를 수학적으로 표현하기 힘든 것이 대부분이다. 하지만 실험에서 얻은 결과에 의하여 독립변수와 종속변수 사이의 관계를 예측할 수 있다면 최적조건을 구할 수 있기 때문에 반응표면분석법이 유용하다고 할 수 있다. 반응표면분석법에서 가장 많이 쓰이는 방법은 중심합성계획법(CCD, central composite design)과 Box-Behnken design (BBD)가 있다. BBD방법은 적은 횟수의 실험만으로도 분석이 가능하기 때문에 효율적이고, 다른 방법보다 실험을 해석하고 배열하는 것이 매우 간편하다. 반면에 CCD는 BBD보다는 많은 횟수의 실험이 필요하지만 조금 더 최적화된 값을 얻을 수 있다[28].



Table 5. Relationship between coded and actual values of a variable

Code	Actual value of variable
$-\beta$	x_{min}
-1	$[(x_{max} + x_{min})/2] - [(x_{max} - x_{min})/2\alpha]$
0	$(x_{max} + x_{min})/2$
+1	$[(x_{max} + x_{min})/2] + [(x_{max} - x_{min})/2\alpha]$
$+\beta$	x_{max}

중심합성계획법은 중심점을 포함한 실험점과 축점으로 이루어진다. 독립변수의 수가 k라면 실험점의 수가 2^k 이고 축점의 수가 $2k$, 그리고 중심점에서의 회수가 n_c 인 경우 총 실험횟수는 2^k+2k+n_c 가 된다[29]. 본 실험에서는 전류밀도, pH, 첨가제 투입량, 시간을 독립변수로 선택하였고, 중심점에서 반복횟수로 3개의 실험을 포함하여 총 29개의 실험을 행하였다.

실험 자료는 MATLAB 소프트웨어를 사용하여 분석하였고 2차 다항식으로 구하였다. 각 실험변수에 대한 중심합성계획법 코드를 Table 5에 나타내었으며[30], 다음의 식은 종속변수와 독립변수 사이의 상관관계를 얻기 위해 적용하였다.

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i x_i + \sum_{i=1}^4 b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 b_{ij} x_i x_j \quad (14)$$

식 (14)에서 y는 종속변수, x_i 는 독립변수, b_0 는 상수계수, b_i, b_{ii}, b_{ij} 는 각각 일차항, 이차항, 일차항들의 곱의 계수이다. 2차 다항식의 적합도를 평가하기 위해 결정계수인 R^2 값을 구하였으며, 3차원 그래프를 통하여 각 변수들의 경향성을 확인하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3-1. 전류밀도에 따른 특성

2.1.1절과 2.1.2절에서 언급된 식들을 이용하여 시간에 따른 COD 농도를 예측하였다. 전기화학 공정에서 전류밀도의 세기는 반응기 내에서 반응속도를 조절할 수 있는 가장 중요한 변수이다. Fig. 3에

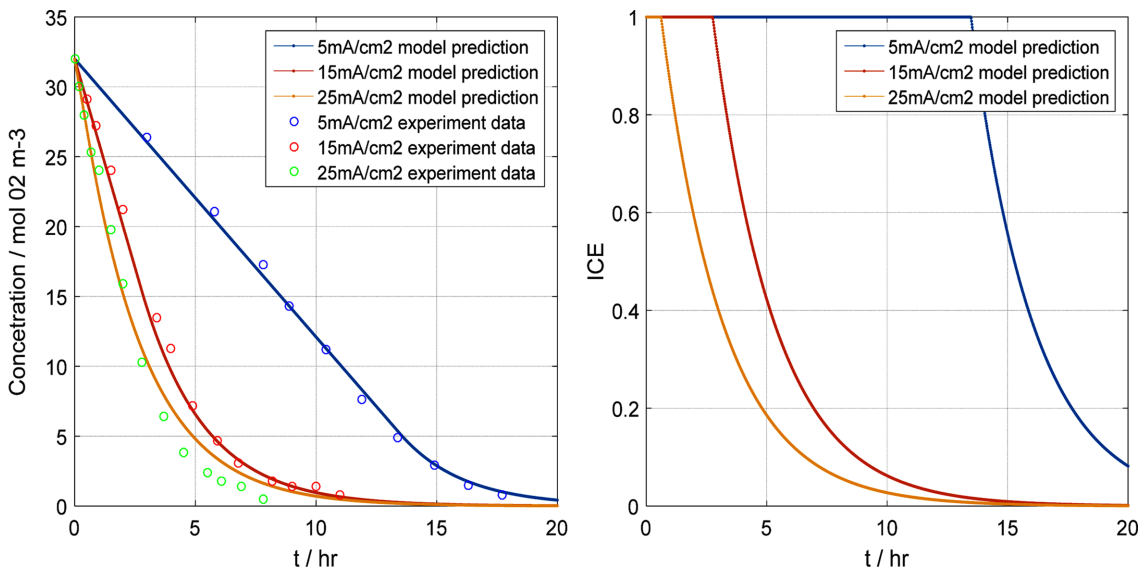


Fig. 3. Experimental data with Temporal Variation COD and ICE (Instantaneous Current Efficiency) (Effect on current density) at COD=32 mol O₂ m⁻³, T=25 °C, pH=7, Na₂SO₄=5.5g/L⁻¹.

는 전류밀도를 변화시켰을 때 시간에 따른 COD 변화량 및 전류효율을 실험값과 함께 나타내었다. 전류밀도의 영향을 고찰하기 위하여 온도 25 °C, pH 5.5, Na₂SO₄ 농도 5g/L로 고정한 조건에서 모델링을 진행하였다. 전류밀도 5 mA/cm²에서 20시간이 지났을 때 100%의 제거율을 보였으며, 25 mA/cm²에서 15시간이 지났을 때 100%의 제거율을 나타냈다. 왼쪽 그래프를 통해 알 수 있듯이 더 높은 전류밀도를 사용할 때 동일한 제거효율을 얻는데 시간이 더 짧음을 알 수 있다. 높은 전류밀도에서 COD 제거속도가 빠르다는 것을 나타낸다. 반면에 오른쪽 그래프를 보면 전류밀도가 증가함에 따라 전류효율이 100%인 Electrolysis under current control 구간이 감소함을 알 수 있다. 즉 동일한 제거효율을 얻는데 더 많은 에너지가 필요하다는 것을 나타낸다. 또한 일정 전류밀도 이상에서는 전극의 교체시기가 빨라지고, 정류기의 규격이 증가하기 때문에 경제성이 저하될 수 있어 최적 전류밀도에서 운전하여야 한다. 따라서 전류밀도는 에너지 소비와 경제성, 시간 등을 종합적으로 고려해서 판단해야 한다.

3-2. pH에 따른 특성

pH는 전기화학 공정의 성능에 영향을 주는 인자로 알려져 있다. 전기화학 공정에서 COD 제거에 대한 pH의 영향을 고찰하기 위하여 전류밀도 15 mA/cm², 온도 25 °C, Na₂SO₄ 농도 5 g/L로 고정한 조건에서 모델링을 진행하였다. 실험에서는 pH의 영향이 매우 적은 것으로 나타났다. 모델링결과 역시 pH의 차이에 의한 변화는 거의 없었다. 비록 pH의 영향이 미미한 것으로 나타났지만 왼쪽 그래프에서 보듯이 산성 영역의 pH에서의 COD 제거율이 가장 낮았고, pH가 증가함에 따라 COD 제거율이 증가되어 염기성 영역에서 최대 제거율을 나타내는 경향을 보였다. 본 연구 결과 전기화학을 이용한 COD 제거에서 미미한 차이는 있지만 pH의 영향은 비교적 적

Table 6. Experimental parameters (Effect on current density)

Applied current density (mA/cm ²)	5	15	25
k_m (10 ⁻⁵ m/s)	2.59	2.59	2.83

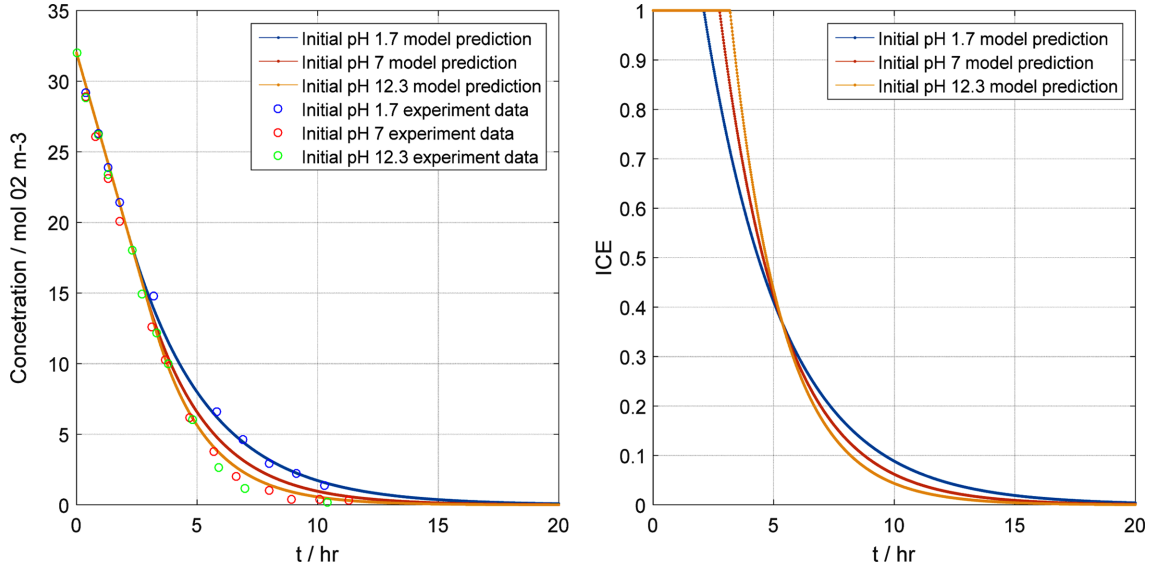


Fig. 4. Experimental data with Temporal Variation COD and ICE (Instantaneous Current Efficiency) (Effect on pH) at COD=32 mol O₂m⁻³, j=15 mAcm⁻², T=25 °C, Na₂SO₄=5.5 gL⁻¹.

Table 7. Experimental parameters (Effect on current pH)

pH	1.7	7	12.3
k _m (10 ⁻⁵ m/s)	2.51	2.67	2.65

은 것으로 판단되었다.

3-3. 전해질 농도에 따른 특성

산업폐수는 다량의 화학물질이 첨가 되어있기 때문에 넓은 범위의 이온강도를 가진다. 전해질 농도의 증가는 폐수의 전기전도도를 증가시킨다. 전기전도도가 증가할 경우 일정 잔압이 가해질 때는 전류 밀도가 증가하며, 일정 전류밀도에서는 전압이 감소하는 경향을 나타낸다[31]. 따라서 COD 제거율, 전극 소모와 에너지 소비의 측면에서 전기화학 공정에서 전기전도도의 영향을 고찰할 필요가 있다.

Merzouk는 전기화학을 이용한 폐수처리에서 전해질 첨가량 증가에 따라 제거율은 큰 차이가 없지만 첨가되지 않은 경우 에너지 소비가 증가한다고 보고하였다. 또한 과다 함유되어 있을 경우 점형상의 부식(pitting corrosion)때문에 전극의 과도 소모가 일어나고 전극의 용해가 불규칙하게 되어 첨가량을 제한하여야 한다고 보고하였다[32].

전류밀도 15 mA/cm², 온도 25 °C, pH 5.5로 고정한 조건에서 시간에 따른 COD 제거율 모델링을 Fig. 5에 나타내었다. 본 연구결과 다른 연구들과 비슷하게 Na₂SO₄ 농도가 1 g/L에서 10 g/L로 증가시켰을 때 COD 제거율이 미미한 영향을 미치는 것을 확인하였다. 그러나 실험을 통해 측정된 전압값은 전해질 농도가 1 g/L일 때 13~14 V, 5 g/L일 때 9~10 V, 10 g/L일 때 7~8 V로 측정되었다. 따라서 전해질 농도는 성능과 비용적인 측면에서 최적의 농도를 유지

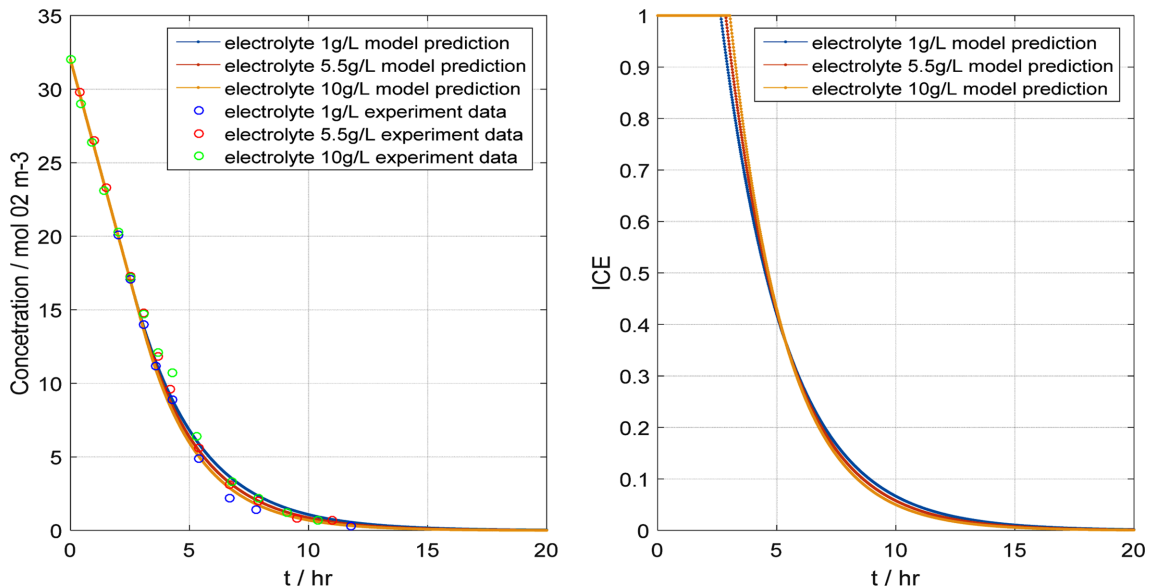


Fig. 5. Experimental data with Temporal Variation COD and ICE (Instantaneous Current Efficiency) (Effect on electrolyte) at COD=32 mol O₂m⁻³, j=15 mAcm⁻², T=25 °C, pH=7.

Table 8. Experimental parameters (Effect on electrolyte)

Electrolyte concentration (g/L)	1	5.5	10
k_m (10^{-5} m/s)	3.07	2.64	2.68

할 필요가 있다고 판단되었다.

3-4. 공정 최적화

어떠한 공정에 대한 최적화 방법은 목적함수의 기울기가 0이 되는 설계변수의 값을 찾는 해석기법, 여러 개의 설계변수 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_k$ 가 복합적인 작용을 하면서 목적함수 y 에 영향을 주고 있을 때 이러한 변수의 변화에 대한 통계적인 분석방법인 반응표면분석법(response surface method), 그리고 목적함수가 설계변수에 대하여 요철이 심하거나, 미분이 불가능한 경우 유전자 알고리즘(genetic algorithm), simulated annealing과 같은 global optimization 등으로 구분할 수 있다[15].

전기화학 공정의 최적 조건을 얻기 위하여 반응표면분석법의 중심합성계획법(CCD)방법을 적용하였다. 최적화된 조건을 얻기 위해서는 많은 변수들이 영향을 주지만 그 중에서도 가장 큰 영향을 미치는 변수라고 판단되는 전류밀도, pH, 전해질 농도, 반응시간을 독립변수로 선택하였다. 위의 변수를 각각 x_1 (전류밀도), x_2 (pH), x_3 (전해질농도), x_4 (반응시간)으로 하였으며 Table 9과 같이 부호화하였다.

중심합성계획법에 따라 29개의 결과값을 이용하여 최적화를 진행하였고, 실험에서 나온 값들과 예측된 모델 식을 바탕으로 MATLAB 소프트웨어로 선택된 변수들이 어떻게 영향을 끼치고 어떤 조건이 최적의 조건인지 분석하였다.

중심합성계획법에 의해 설계된 29개의 서로 다른 COD 제거율에 대한 실제 실험결과값과 모델을 이용한 예측 값을 Table 10에 나타내었다. Table 10에서 보듯이 실험 결과값과 예측 값이 비교적 일치하는 것으로 나타났다. 이 결과를 이용하여 COD 제거율과 독립변수들 사이의 상관관계를 식 (15)와 같이 2차 다항식으로 나타내었다.

$$\begin{aligned} \text{COD Removal (\%)} = & 97.4 + 6.49x_1 - 0.09x_2 + 0.3x_3 + 6.06x_4 \\ & - 2.54x_1^2 - 0.06x_2^2 - 0.12x_3^2 - 3.31x_4^2 - 2.42x_1x_2 + 0.26x_1x_3 \\ & - 4.25x_1x_4 + 1.34x_2x_3 + 0.1x_2x_4 - 0.28x_3x_4 \end{aligned} \quad (15)$$

중심합성계획법을 이용하여 구한 2차 회귀 다항식 모델의 일반적인 유효성 및 정확성을 판단하는 결정계수(R^2)가 0.982로 비교적 높은 값을 나타내었다. 따라서 2차 회귀 다항식 모델이 적절함을 검증할 수 있었다.

MATLAB 소프트웨어를 이용하여 2차 회귀 방정식을 계산하였고, 각 변수들의 경향성을 파악하기 위하여 3차원 반응표면 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 각각의 그래프들은 4가지의 독립변수 중에서 2개의 독립변수를 고정시킨 후 나머지 2개의 독립변수에 대한 COD 제

Table 9. Coded values of the levels

Variables	Level		
	-1	0	1
Current density (mA/cm ² , x_1)	5	15	25
pH (x_2)	1.7	7	12.3
Electrolytes (g/L, x_3)	1	5.5	10
Reaction time (h, x_4)	5	10	15

Table 10. Central composite design with independent variables

Run	Coded variable levels				COD removal (%)	
	x_1	x_2	x_3	x_4	Actual values	Predicted values
1	-1	0	0	-1	76.6	81.4
2	-1	0	0	0	85.3	88.4
3	-1	0	0	1	96.1	95.3
4	0	0	0	-1	87	94.7
5	0	0	0	0	98	97.4
6	0	-1	0	1	100	100
7	1	0	0	-1	97.4	100
8	1	0	0	0	100	100
9	1	0	0	1	100	100
10	0	-1	0	-1	87	94.8
11	0	-1	0	0	98.3	97.4
12	0	-1	0	1	100	100
13	1	0	0	-1	97	100
14	0	0	0	0	98.4	97.4
15	0	0	0	1	100	100
16	0	1	0	-1	87.3	94.4
17	0	1	0	0	98.5	97.2
18	0	1	0	1	100	100
19	0	0	-1	-1	86.8	94
20	0	0	-1	0	98.4	97
21	0	-1	-1	1	100	100
22	0	0	0	-1	87.1	94.7
23	0	0	0	0	98.3	97.4
24	0	0	0	1	100	100
25	1	0	1	-1	97	100
26	0	0	1	0	98.3	97.6
27	0	0	1	1	100	100
28	1	1	1	0	100	100
29	-1	-1	-1	-1	74	80

거율을 나타낸다. Fig. 6(a)는 전해질 농도와 반응시간을 고정하였을 때, 전류밀도와 pH가 COD 제거에 어떤 영향을 미치는지 나타낸 그래프이다. 그래프에서 보듯이 전류밀도가 증가하면 COD 제거율이 급격하게 증가하고, pH 역시 증가하면 COD 제거율이 증가하지만 전류밀도가 증가할 때보다 완만하게 증가한다. Fig. 6(b)는 pH와 반응시간을 고정하였을 때, 전류밀도와 전해질농도가 COD 제거에 어떤 영향을 미치는지 나타낸 그래프이다. (a)와 마찬가지로 전류밀도, 전해질 농도가 증가하면 COD 제거율 역시 증가하는 것을 보인다. Fig. 6(c)는 pH와 전해질 농도를 고정하였을 때 그래프를 나타내었는데, 전류밀도와 반응시간이 증가할수록 COD 제거율이 급격하게 증가하는 것을 확인하였다. Fig. 6(d)는 전류밀도와 반응시간을 고정하였을 때, pH와 전해질 농도의 변화가 COD 제거율 변화에 어떤 영향을 미치는지 나타내는 그래프이다. 이 그래프에서는 (a), (b), (c)와 달리 pH와 전해질 농도가 변화에 큰 영향을 받지 않고 거의 일정하게 유지된다. Fig. 6(e)는 전류밀도와 pH를 고정하고 전해질 농도와 반응시간의 변화에 대한 그래프를 나타내었는데, 전해질 농도의 증가보다 반응시간의 증가할수록 COD 제거율이 급격하게 증가한다. 마지막으로 Fig. 6(f)는 전류밀도와 전해질 농도를 고정하여 pH와 반응시간이 반응 값에 얼마나 영향을 주는지 나타낸 것이다. 이 그래프를 보면 pH가 증가하면 반응 값이 완만하게 증가하고, 반응시간이 증가할 때는 반응 값이 급격한 증가를 보인다. 그림 6를

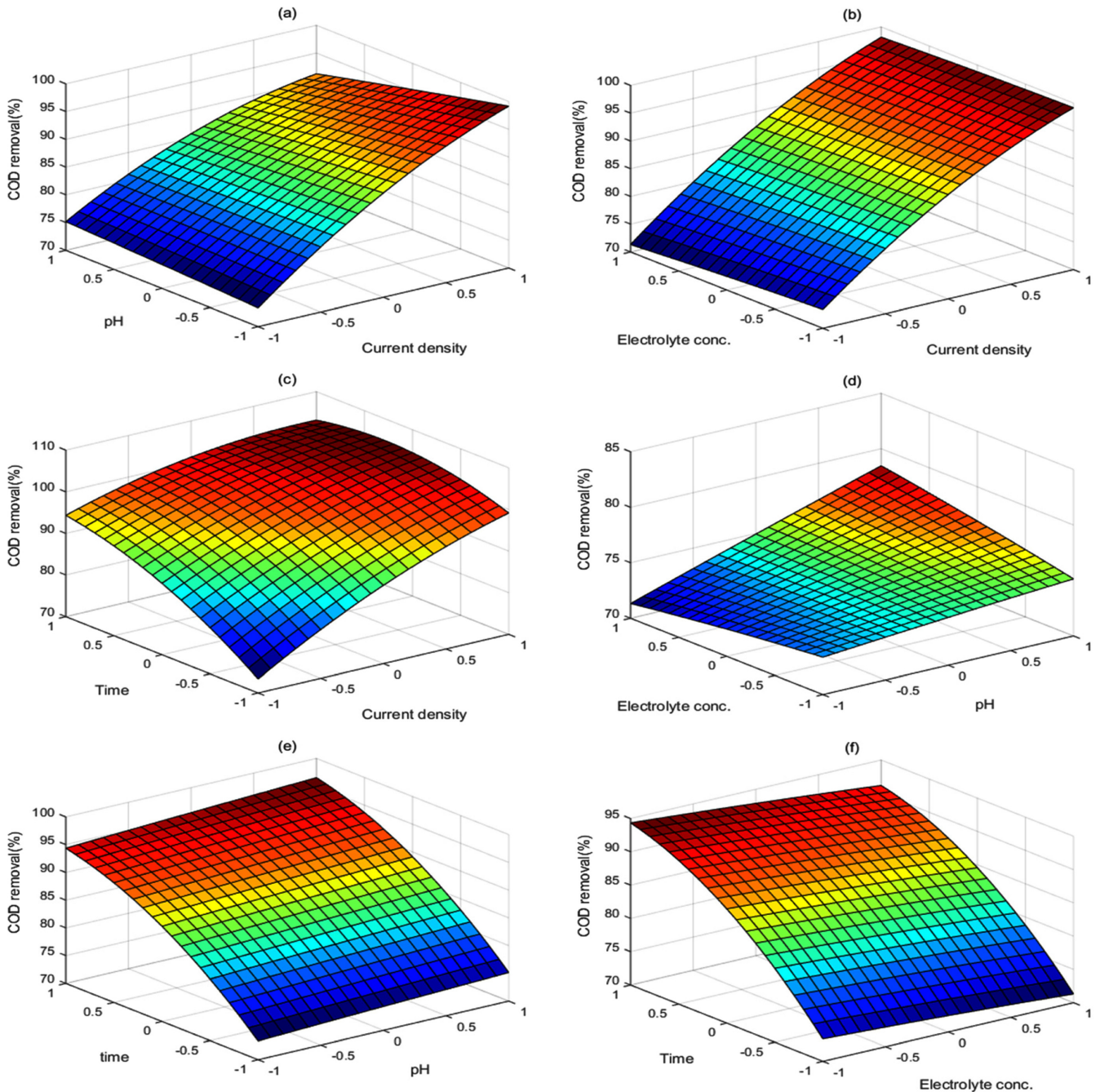


Fig. 6. (a) Effect of current density and pH, (b) Effect of current density and electrolyte concentration, (c) Effect of current density and reaction time, (d) Effect of pH and electrolyte concentration, (e) Effect of electrolyte concentration and reaction time, (f) Effect of pH and reaction time.

종합해 보면 전류밀도와 반응시간이 COD 제거에 큰 영향력을 가지는 것을 알 수 있고, 4개의 변수를 종합적으로 고려하여 최적화를 진행해야 할 것으로 판단된다.

또한 MATLAB optimization tool을 이용하여 COD 제거에 대한 최적화된 실험조건을 얻어 낼 수 있다. 2차회귀다항식의 최적 조건을 찾기 위하여 MATLAB optimization tool의 fsolve 기능을 이용하였다. 대부분의 최소값, 최대값을 구하는 알고리즘으로는 fminsearch의 Nelder-mead 알고리즘을 이용한다. 하지만 여러 가지 알고리즘을 이용하여 최적화를 진행한 결과 fsolve의 결과값이 가장 정확성이 높은 것으로 확인하였다. 사용한 식 및 각 변수의 범위는 아래 식과 같다.

Objective: Maximize [COD removal]

Optimization variables: x_1, x_2, x_3, x_4

Subject to : $5 < x_1 < 25, 1.7 < x_2 < 12.3, 1 < x_3 < 10, 5 < x_4 < 15$ (16)

fsolve에는 trust region dogleg, trust region reflective, Levenberg-Marquardt 3가지의 알고리즘이 있으며, 이 중에서도 Levenberg-Marquardt를 사용하여 최적화를 진행하였다. Levenberg-Marquardt 방법은 다른 알고리즘보다 안정적으로 해를 찾을 수 있으며, 비교적 빠르게 해에 수렴하기 때문에 비선형회귀문제에 있어서는 대부분 Levenberg-Marquardt 방법이 사용된다. 기본적으로 이러한 방법들은

local 해를 찾는 방법이기 때문에 초기값을 어떻게 주느냐에 따라서 그 결과가 달라 질 수 있다. 따라서 초기값은 가능한 실제 해에 가까운 값일수록 좋은 결과를 얻을 수 있다. 중심합성계획법을 이용해 얻은 2차 회귀 방정식을 이용하여 계산된 최적화된 조건은 전류밀도 17.72 mA/cm², pH 7, 전해질 농도 5.6 g/L, 반응시간 11 h로 나타냈으며, 이 조건에서 예측된 이론적인 COD 제거율은 100%에 달하였으며, COD가 대부분 제거되는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구는 공장의 유지 및 보수 기간에 발생하는 고농도 폐수를 처리하기 위하여 전기분해 장치에 사용될 BDD전극을 개발하고, 개발된 전극을 이용하여 다양한 운전조건하에 실험을 진행하였다. 이 실험결과를 토대로 반응장치를 Cominellis kinetic 모델을 이용하여 수학적으로 모델링 하였으며, 시뮬레이션을 통해 얻은 결과를 실험결과와 비교하여 모델의 정확도를 검증하였다. 이와 더불어 효율적인 전기분해 장치를 개발하기 위하여, 장치의 설계 및 운전과 관련된 다양한 인자들을 반응표면분석법을 이용하여 최적화를 진행하였다. 이러한 공정변수로는 전류밀도, pH, 전해질농도, 반응시간을 선정하여 최적화를 진행하였다. 전류밀도의 경우 높은 전류밀도에서 빠른 COD 분해속도를 나타냈지만, 전류효율과 에너지 소비 측면에서 효율이 비교적 낮음을 보였다. 따라서 반응시간, 전류효율, 에너지소비, 목표 COD 제거율 간의 적절한 타협이 필요하다는 것을 알 수 있다. 반면에 pH와 전해질 농도의 영향은 다른 변수에 비해 상당히 낮았다. 반응시간 역시 전류밀도와 마찬가지로 증가할수록 COD 제거율이 증가함을 알 수 있었다.

Cominellis kinetic 모델을 이용하여 최적화를 진행하기에는 모든 변수를 한번에 고려하는데 어려움이 있어본 연구에서는 반응표면분석법의 중심합성계획법을 이용하여 각 변수들의 특성을 파악하고, 이를 분석하여 2차 회귀 다항식으로 도출하였다. 이를 통하여 COD 제거율과 다양한 설계 및 운전변수간의 상관관계를 보다 정확히 예측할 수 있었다. 본 연구에서 모델의 결정계수(R²)는 0.982로 1에 가까운 값으로 적은 오차범위를 보여줌으로써, 이 모델의 정확도가 높음을 검증하였다. 중심합성계획법을 이용한 3차원 그래프에서 전류밀도, pH, 전해질 농도, 반응시간이 증가할수록 COD 제거율이 증가하는 경향을 나타내었으며, 전류밀도와 반응시간이 COD 제거에 직접적인 영향을 주는 요인으로 간주되었다. 마지막으로 MATLAB 소프트웨어의 최적화 기능을 이용하여 구한 최적 반응 조건은 전류밀도 17.72 mA/cm², pH 7, 전해질 농도 5.6 g/L, 반응시간 11 h로 나타냈으며, 이 조건에서 예측된 이론적인 COD 제거율은 100%로 예상되었다.

감 사

이 연구는 산업통상자원부의 재원으로 엔지니어링개발연구센터의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: N0000990).

References

1. Lee, S. H., Moon, H. J. and Kim, Y. M., "Enhancement of Treatment Efficiency for Dyeing Wastewater by Fenton Oxidation

Methods," *J. of KSEE*, **25**(1), 87-93(2003).

2. Kim, D. S. and Park, Y. S., "Electrochemical Degradation of Phenol by Electro-Fenton Process," *J. Env. Hlth. Sci.*, **35**(3), 201-208(2009).
3. Jüttner, K., Galla, U. and Schmieder, H., "Electrochemical Approaches to Environmental Problems in the Process Industry," *Electrochimica Acta*, **45**(15), 2575-2594(2000).
4. Kim, D. S. and Park, Y. S., "Effect of Operating Parameters on Electrochemical Degradation of Rhodamine B by Three-dimensional Electrode," *J. Env. Hlth. Sci.*, **35**(4), 295-303(2009).
5. Chen, X., Gao, F. and Chen, G., "Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₅ Electrodes for Pollutant Oxidation," *Journal of Applied Electrochemistry*, **35**(2), 185-191(2005).
6. Lee, J. Y., Lee, J. K., Uhm, S. H. and Lee, H. J., "Electrochemical Technologies : Water Treatment," *Appl. Chem. Eng.*, **22**(3), 235-242(2011).
7. Sharifian, H. and Kirk, D., "Electrochemical Oxidation of Phenol," *Journal of the Electrochemical Society*, **133**(5), 921-924(1986).
8. Correa-Lozano, B., Cominellis, C. and De Battisti, A., "Electrochemical Properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ Electrodes Prepared by the Spray Pyrolysis Technique," *Journal of Applied Electrochemistry*, **26**(7), 683-688(1996).
9. Tenne, R., Patel, K., Hashimoto, K. and Fujishima, A., "Efficient Electrochemical Reduction of Nitrate to Ammonia Using Conductive Diamond Film Electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **347**(1), 409-415(1993).
10. Carey, J. J., Christ, J. C. S. and Lowery, S. N., US Patent 5,399,247(1995).
11. Panizza, M., Michaud, P., Cerisola, G. and Cominellis, C., "Anodic Oxidation of 2-naphthol at Boron-doped Diamond Electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **507**(1), 206-214(2001).
12. Panizza, M., Kapalka, A. and Cominellis, C., "Oxidation of Organic Pollutants on BDD Anodes Using Modulated Current Electrolysis," *Electrochimica Acta*, **53**(5), 2289-2295(2008).
13. Cañizares, P., García-Gómez, J., Lobato, J. and Rodrigo, M. A., "Modeling of Wastewater Electro-oxidation Processes Part I. General Description and Application to Inactive Electrodes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**(9), 1915-1922(2004).
14. Mascia, M., Vacca, A., Palmas, S. and Polcaro, A. M., "Kinetics of the Electrochemical Oxidation of Organic Compounds at BDD Anodes: Modelling of Surface Reactions," *Journal of Applied Electrochemistry*, **37**(1), 71-76(2007).
15. Baek, J. B. and Lee, G. B., "Comparison of Sampling and Estimation Methods for Economic Optimization of Cumene Production Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(5), 564-573(2014).
16. Cominellis, C. and Pulgarin, C., "Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment Using SnO₂ Anodes," *Journal of Applied Electrochemistry*, **23**(2), 108-112(1993).
17. Pulgarin, C., Adler, N., Peringer, P. and Cominellis, C., "Electrochemical Detoxification of a 1,4-benzoquinone Solution in Wastewater Treatment," *Water Research*, **28**(4), 887-893(1994).
18. Martínez-Huitle, C. A. and Andrade, L. S., "Electrocatalysis in Wastewater Treatment: Recent Mechanism Advances," *Química Nova*, **34**(5), 850-858(2011).
19. Mraz, R. and Krýsa, J., "Long Service Life IrO₂/Ta₂O₅ Electrodes for Electroflotation," *Journal of Applied Electrochemistry*, **24**(12),

- 1262-1266(1994).
20. Chen, G., "Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment," *Separation and Purification Technology*, **38**(1), 11-41(2004).
 21. Kötzt, R., Stucki, S. and Carcer, B., "Electrochemical Waste Water Treatment Using High Overvoltage Anodes. Part I: Physical and Electrochemical Properties of SnO₂ Anodes," *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**(1), 14-20(1991).
 22. Marinčić, L. and Leitz, F., "Electro-oxidation of Ammonia in Waste Water," *Journal of Applied Electrochemistry*, **8**(4), 333-345(1978).
 23. Bonfatti, F., Ferro, S., Lavezzo, F., Malacarne, M., Lodi, G. and De Battisti, A., "Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate. I. Role of the Electrode Material," *Journal of the Electrochemical Society*, **146**(6), 2175-2179(1999).
 24. Kirk, D., Sharifian, H. and Foulkes, F., "Anodic Oxidation of Aniline for Waste Water Treatment," *Journal of Applied Electrochemistry*, **15**(2), 285-292(1985).
 25. Cossu, R., Polcaro, A. M., Lavagnolo, M. C., Mascia, M., Palmas, S. and Renoldi, F., "Electrochemical Treatment of Landfill Leachate: Oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ Anodes," *Environmental Science & Technology*, **32**(22), 3570-3573(1998).
 26. Rodgers, J. D., Jedral, W. and Bunce, N. J., "Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols," *Environmental Science & Technology*, **33**(9), 1453-1457(1999).
 27. Choi, J. Y., "Application of Boron-doped Diamond Anodes to Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants," Master's thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 2008.
 28. Park, H. E. and Row, K. H., "Optimization of Synthesis Condition of Monolithic Sorbent Using Response Surface Methodology," *Applied Chemistry for Engineering*, **24**(3), 299-304(2013).
 29. Kim, D. S. and Park, Y. S., "Application of the Response Surface Methodology and Process Optimization to the Electrochemical Degradation of Rhodamine B and N,N-Dimethyl-4-nitrosoanilin Using a Boron-doped Diamond Electrode," *J. Env. Hlth. Sci.*, **36**(4), 313-322(2010).
 30. Aslan, N., "Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design for Modeling and Optimization of a Multi-gravity Separator for Chromite Concentration," *Powder Technology*, **185**(1), 80-86(2008).
 31. Kim, D. S. and Park, Y. S., "Removal of Rhodamine B using Electrocoagulation Process," *J. Env. Hlth. Sci.*, **31**(12), 1081-1088(2009).
 32. Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K., Vial, C. and Barkaoui, M., "Studies on the Decolorization of Textile Dye Wastewater by Continuous Electrocoagulation Process," *Chemical Engineering Journal*, **149**(1), 207-214(2009).